

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100317 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) B01J 19/02 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)

Bruxelles (BE). **FRANCK, Christian** [BE/BE]; Paters
Abeloeslaan, 14, B-1933 Sterrebeek (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2006/062447

(74) Mandataires : **VANDE GUCHT, Anne** etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TO).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues
- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2(a)

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **KRAFFT,**
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode
Saint Genèse (BE). **GILBEAU, Patrick** [BE/BE];
Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte
(BE). **BALTHASART, Dominique** [BE/BE]; Rue du
Château Beyaerd, 150, B-1120 Bruxelles (BE). **SMETS,**
Valentine [BE/BE]; 27, Avenue Charles Gillisquet, B-1030

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Titre: METHOD FOR MAKING CHLOROHYDRIN IN CORROSION-RESISTANT EQUIPMENT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE CHLORHYDRINE DANS DES EQUIPEMENTS RESISTANT A LA COR-
ROSION

(57) Abstract: The invention concerns a method for making chlorohydrin including a step which consists in reacting a polyhy-
droxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, with a chlorinating
agent containing hydrogen chloride and at least one step performed in an equipment made of or coated with materials resistant to the
chlorinating agent, under conditions suitable for performing said step.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique
poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de
chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement réalisé en ou recouvert de
matériaux résistants à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape.

WO 2006/100317 A1

Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all filed on 8 November 2005, the content of all of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a process for preparing a chlorohydrin. It relates more specifically to a process for preparing a chlorohydrin in apparatus made from materials which are resistant to corrosion.

Chlorohydrins are reaction intermediates in the preparation of epoxides and derived products. Dichloropropanol, for example, is a reaction intermediate in the preparation of epichlorohydrin and of epoxy resins (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

According to known processes it is possible to obtain dichloropropanol in particular by hypochlorinating allyl chloride, by chlorinating allyl alcohol and by hydrochlorinating glycerol. This latter process has the advantage that the dichloropropanol can be obtained starting from fossil raw materials or from renewable raw materials, and it is known that natural petrochemical resources, from which the fossil materials are obtained, such as petroleum, natural gas or coal, for example, are limited in their terrestrial availability.

Application WO 2005/054167 of SOLVAY SA describes a process for preparing dichloropropanol by reacting glycerol with hydrogen chloride in the presence of an acid such as adipic acid as catalyst. The reaction is carried out in a reactor fabricated from or covered with a material which is resistant to the chlorinating agent under the reaction conditions. The use of this type of material is limited, however, to the reactor for chlorinating the glycerol.

The invention provides a process for preparing a chlorohydrin, comprising :

- (a) a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride

- (b) at least one other step, carried out in apparatus made from or covered with materials which are resistant to the chlorinating agent under the conditions in which this step is realized.

5 It has been found that, in the process according to the invention, the following advantages are realized :

- (a) the life of the apparatus is prolonged
 - (b) the management of the streams in the process is simplified
 - (c) the overall cost of the process is reduced
 - (d) the processes downstream of the process for preparing the chlorohydrin, such as, for example, the purge treatment by high-temperature oxidation, which requires low metal contents, are not disrupted
 - (e) the quality of the aqueous effluent from an epoxide preparation which is supplied with mixtures of chlorohydrin and water obtained from the process for chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is not adversely affected by an abnormally high metal content and, consequently, it is not necessary to carry out a special purification treatment on the aqueous discharges for the purpose of reducing their metal content.
- 10
15

It has in fact been found, surprisingly, that corrosion phenomena may be produced in the process other than in the step of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof, and may have an unfavourable overall impact on the economics of the process.

20

The invention further provides, accordingly, for the use of apparatus made from or covered with materials which are resistant to the chlorinating agents in a process for preparing a chlorohydrin comprising a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride, in at least one step other than the reaction step.

25

The reason for this that it has been found that the use of this type of apparatus makes it possible to prevent the corrosion by hydrogen chloride in the presence of water and of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. The water may be water generated by the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent, or water introduced into the process.

30

The invention provides, finally, plant for preparing a chlorohydrin, comprising

35

- (a) one part in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride
- (b) at least one other part made in apparatus made from or covered with materials which are resistant to the chlorinating agent.

The term "polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon" refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

- Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon bearing the hydroxyl functional group (OH) cannot possess more than one OH group and must have sp³ hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention must contain at least two sp³-hybridized carbon atoms carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon includes any hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including the higher, vicinal or contiguous orders of these repeating units. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer such as polyvinyl alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

- The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic moieties or heteroatoms, including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures thereof.

- Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention comprise, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propanediol (propylene glycol), 1,3-propanediol, 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclohexanedimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as "glycerol" or "glycerin"), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol or glycerol is the most preferred.

5 The esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the process for preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the process for preparing the chlorohydrin. Examples of esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon comprise ethylene glycol monoacetate,
10 propanediol monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates, glycerol diacetates and mixtures thereof.

 The term "chlorohydrin" is used here in order to describe a compound containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom attached to different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two
15 hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Accordingly the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins. In that case the "product" chlorohydrin is more chlorinated than the starting chlorohydrin, in other words has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol,
20 chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol, 2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two
25 thereof.

 The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or the mixture thereof in the process according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials.

30 By fossil raw materials are meant materials obtained from the processing of petrochemical natural resources, such as petroleum, natural gas and coal, for example. Among these materials preference is given to organic compounds containing 2 and 3 carbon atoms. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, allyl chloride, allyl alcohol and "synthetic" glycerol are
35 particularly preferred. By "synthetic" glycerol is meant a glycerol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic

hydrocarbon is ethylene glycol, ethylene and "synthetic" ethylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" ethylene glycol is meant an ethylene glycol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is propylene glycol, propylene and "synthetic" propylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" propylene glycol is meant a propylene glycol generally obtained from petrochemical resources.

By renewable raw materials are meant materials obtained from the processing of renewable natural resources. Among these materials preference is given to "natural" ethylene glycol, "natural" propylene glycol and "natural" glycerol. "Natural" ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained for example by conversion of sugars by thermochemical processes, it being possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow", Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of these processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenation of xylose. The xylose may for example be obtained by hydrolysis of the hemicellulose present in maize fibres. By "glycerol obtained from renewable raw materials" is meant, in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol obtained during conversions of animal or vegetable oils or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used in the process of the invention, mention may be made of all common oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, babassu oil, former or new (low erucic acid) colza oil, sunflower oil, maize oil, castor oil and cotton oil, peanut oil, soya bean oil, linseed oil and crambe oil, and all oils obtained, for example, from sunflower plants or colza plants obtained by genetic modification or hybridization.

It is also possible to employ used frying oils, various animal oils, such as fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

Among the oils used mention may also be made of oils which have been partly modified by means, for example, of polymerization or oligomerization, such as, for example, the "stand oils" of linseed oil and of sunflower oil, and blown vegetable oils.

A particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process can be a process for producing biodiesel.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be as described in the patent application entitled "Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal content, expressed in elemental form, is greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

In the process according to the invention it is preferred to use glycerol obtained starting from renewable raw materials.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be a crude product or a purified product, such as are specifically disclosed in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 2 line 8 to page 4 line 2.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and whose content is incorporated here by reference. The alkali metals may be selected

from lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium and the alkaline earth metals may be selected from magnesium, calcium, strontium and barium.

5 In the process according to the invention, the alkali metal and/or alkaline earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 5 g/kg, often less than or equal to 1 g/kg, more particularly less than or equal to 0.5 g/kg and in certain cases less than or equal to 0.01 g/kg. The alkali metal and/or alkaline earth metal content of the glycerol is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

10 In the process according to the invention the alkali metals are generally lithium, sodium, potassium and cesium, often sodium and potassium, and frequently sodium.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the lithium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

20 In the process according to the invention, the sodium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

25 In the process according to the invention, the potassium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

30 In the process according to the invention, the rubidium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

35 In the process according to the invention, the cesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often

less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.
This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

- 5 In the process according to the invention the alkaline earth metal elements are generally magnesium, calcium, strontium and barium, often magnesium and calcium and frequently calcium.

- In the process according to the invention, the magnesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.
10 This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

- In the process according to the invention, the calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.
15 This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

- In the process according to the invention, the strontium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.
20 This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

- In the process according to the invention, the barium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.
25 This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

- In the process according to the invention the alkali and/or alkaline earth metals are generally present in the form of salts, frequently in the form of chlorides, sulphates and mixtures thereof. Sodium chloride is the most often encountered.

- 30 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 25 to page 6 line 2.

- In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be hydrogen chloride as described in application
35 WO 2005/054167 or SOLVAY SA, from page 4 line 30 to page 6 line 2.

Particular mention is made of a chlorinating agent which may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride which is preferably anhydrous.

The hydrogen chloride may originate from a process of pyrolysing organic chlorine compounds, such as, for example, from vinyl chloride preparation, from a process for preparing 4,4-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) or toluene diisocyanate (TDI), from metal pickling processes or from the reaction of an inorganic acid such as sulphuric or phosphoric acid with a metal chloride such as sodium chloride, potassium chloride or calcium chloride.

In one advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of hydrogen chloride, or a combination of the two.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride may be an aqueous solution of hydrogen chloride or hydrogen chloride which is preferably anhydrous, obtained from plant for preparing allyl chloride and/or for preparing chloromethanes and/or chloronolysis and/or plant for high-temperature oxidation of chlorine compounds, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds : nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

Particular mention is made of an organic hydrocarbon compound selected from saturated and unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures thereof.

Particular mention is made of an unsaturated aliphatic hydrocarbon selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene, methylacetylene and mixtures thereof, of a saturated aliphatic hydrocarbon selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof and of an aromatic hydrocarbon which is benzene.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes, chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, chlorobenzenes and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic oxygen compound selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.

Particular mention is made of a metal selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

Mention is made more particularly of a process wherein the chlorinating agent originates, at least partially from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a process for chlorinolysis and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C.

In one particularly advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride is an aqueous solution of hydrogen chloride and does not contain gaseous hydrogen chloride.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA on page 6 lines 3 to 23.

Mention is made particularly of plant made from or covered with materials which are resistant under the reaction conditions to the chlorinating agents, particularly to the hydrogen chloride. Mention is made more particularly of plant made from enamelled steel or from tantalum.

In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the reaction of the glycerol with the hydrogen chloride may be carried out in a reaction medium as described in the application entitled "Continuous process for preparing chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a continuous process for producing chlorohydrin in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-state composition comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon for which the sum of the amounts, expressed in moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

The organic part of the liquid reaction medium consists of all of the organic compounds of the liquid reaction medium, in other words the compounds whose molecule contains at least one carbon atom.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out in the presence of a catalyst as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 6 line 28 to page 8 line 5.

Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than or equal to 200°C, especially adipic acid and derivatives of adipic acid.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 8 line 6 to page 10 line 10.

Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, of a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and of a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a solvent as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 11 lines 12 to 36.

Mention is made particularly of organic solvents such as a chlorinated organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy products of the reaction such as at least partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and having a boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute of at least 15°C more than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

In the process for preparing the epoxide according to the invention the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent is preferably carried out in a liquid reaction medium. The liquid reaction medium may be a single-phase or multi-phase medium.

The liquid reaction medium is composed of all of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and dissolved or dispersed gaseous compounds at the temperature of the reaction.

The reaction medium comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

Among the impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon mention may be made of carboxylic acids, salts of carboxylic acids,

esters of fatty acid with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities in the glycerol that may be mentioned include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

Among the reaction intermediates mention may be made of monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of polychlorohydrins.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates that may be mentioned include glycerol monochlorohydrin and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol and the esters of dichloropropanol.

The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, at each instance, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

By products of the reaction are meant the chlorohydrin and water. The water may be the water formed in the chlorination reaction and/or water introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 2 lines 22 to 28 to page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

Among the by-products mention may be made for example of the partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products that may be mentioned include, for example, the partially chlorinated and/or esterified oligomers of glycerol.

The reaction intermediates and the by-products may be formed in the different steps of the process, such as, for example, during the step of preparing the chlorohydrin and during the steps of separating off the chlorohydrin.

The liquid reaction mixture may therefore contain the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent in solution or dispersion in the form

of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

Steps (a) and (b) of the process according to the invention may be carried out in batch mode or in continuous mode. Preference is given to carrying out all
5 of the steps in continuous mode.

In the process according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with the methods as described in the application
10 WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 12 line 1 to page 16 line 35 and page 18 lines 6 to 13. These other compounds are those mentioned above and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst, the solvent, the reaction intermediates, the water and the by-products of the reaction.

Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a
15 water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by isolation of the chlorohydrin by phase separation.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the
20 isolation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with methods of the kind described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20/05/2005 and the content of which is incorporated here by reference. Particular mention is made of a separation method including at least one
25 separating operation intended to remove the salt from the liquid phase.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of the
30 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one solid or dissolved metal salt, the process including a separation operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made more particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic
35 hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic

hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one chloride and/or a sodium and/or potassium sulphate and in which the separating operation intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Particular mention is also made of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and the chlorohydrin is removed, (c) at least a part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by providing water to the said distillation step. Mention is made very particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and chlorohydrin is removed, (c) at least part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step in which the ratio between the hydrogen chloride concentration and the water concentration in the fraction introduced into the distillation step is smaller than the hydrogen chloride/water concentration ratio in the binary azeotropic hydrogen chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin" filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin which comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin, (b) at least part of the mixture obtained in (a) is subjected to one or more treatments subsequent to step (a), and (c) the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), in order to react at a temperature greater than or

equal to 20°C with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Mention is made more particularly of a process in which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic
10 hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating
15 agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing less than 50 % by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof relative to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor. More particular mention is made of a process comprising the following steps :
20 (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give at least one mixture containing the chlorohydrin, water and the chlorinating agent, (b) at least a fraction of the mixture formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to an operation of
25 distillation and/or stripping wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added in order to isolate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin and exhibiting a reduced chlorinating agent content as compared with the fraction removed in step (b).

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the
30 separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present
35 application, and the content of which is incorporated here by reference. Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that

comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing the chlorohydrin, chlorohydrin esters and water, (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a portion concentrated in water, in chlorohydrin and in chlorohydrin esters, and (c) at least a fraction of the portion obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to obtain a moiety concentrated in chlorohydrin and in chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

The separating operation is more particularly a decantation.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the isolation and the treatment of the other compounds of the reaction mixture may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application. A preferred treatment consists in subjecting a fraction of the by-products of the reaction to a high-temperature oxidation.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, a chlorinating agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least a portion of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C. More particular mention is made of a process wherein, in the subsequent step, a portion of the mixture obtained in step (a) is removed and this portion is subjected to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of the removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of step (b) is a separating operation selected from phase separation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation, and adsorption operations or the combinations of at least two of these operations.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds

comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio of the isomers, 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol, is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloroethanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the 2-chloroethanol isomer. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the isomer, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the isomer, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloroethanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanediol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanediol, such as residual reactions, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25. In the process according to the

invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 %
5 by weight and in particular more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and,
10 in particular, water.

The mass ratio between the 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, often greater than or equal to 0.4, frequently greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0, more preferably greater than or equal to 7.0 and
15 with very particular preference greater than or equal to 20.0. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the
20 chlorinating agent may be carried out in the presence of an organic acid. The organic acid may be a product originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a product not originating from this process. In this latter case the product in question may be an organic acid which is used in order to catalyse the reaction of the polyhydroxylated aliphatic
25 hydrocarbon with the chlorinating agent. The organic acid may also be a mixture of an organic acid originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and an organic acid not originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process according to the invention the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may originate from the reaction between the
30 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the organic acid, before, during or within the steps which follow the reaction with the chlorinating agent.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may include a heightened amount of halogenated ketones, in particular of
35 chloroacetone, as described in the patent application FR 05.05120 of 20/05/2005, filed in the name of the applicant, and the content of which is incorporated here

by reference. The halogenated ketone content may be reduced by subjecting the chlorohydrin obtained in the process according to the invention to an azeotropic distillation in the presence of water or by subjecting the chlorohydrin to a dehydrochlorination treatment as described in this application from page 4 line 1 to page 6 line 35.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one treatment of removal of at least a portion of the halogenated ketones formed. Mention is made more particularly of a process for preparing an epoxide by dehydrochlorinating a chlorohydrin of which at least one fraction is prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, a treatment of dehydrochlorination and a treatment by azeotropic distillation of a water/halogenated ketone mixture, which are intended to remove at least a portion of the halogenated ketones formed, and a process for preparing epichlorohydrin wherein the halogenated ketone formed is chloroacetone.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may be subjected to a dehydrochlorination reaction in order to produce an epoxide, as described in the patent applications WO 2005/054167 and FR 05.05120, both filed in the name of SOLVAY SA.

The term "epoxide" is used herein to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. Generally speaking, the carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may contain atoms other than carbon atoms and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide and epichlorohydrin.

The dehydrochlorination of the chlorohydrin may be carried out as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein a reaction mixture resulting from the reaction between a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction mixture containing at least

10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

Mention is also made of the preparation of an epoxide that comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a
5 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin esters in a reaction mixture containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction mixture
10 containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, (b) at least a fraction of the reaction mixture obtained in step (a), this fraction having the same composition as the reaction mixture obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) a basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a) in order to react at least
15 partly with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, the chlorinating agent and the organic acid so as to form the epoxide and salts.

The process for preparing the chlorohydrin according to the invention may be integrated within an overall plan for preparation of an epoxide, as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting from a
20 chlorohydrin", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide that comprises at least one step of purification of the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin,
25 the latter being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the other step is for example a step of storage, supply, withdrawal, transfer, chemical
30 treatment or physical treatment of compounds used or products in the process for preparing the chlorohydrin. Examples of these steps have been described above.

Among the steps of storage mention may be made, for example, of the storage of the chlorinating agent containing the hydrogen chloride, and of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, before use, the storage of purges before
35 treatment, the storage of the chlorohydrin produced, the storage of the catalyst and of its preparations. Among the steps of chemical treatment mention may be

made, for example, of a hydrolysis treatment intended to recover the catalyst, and a dissolution treatment of the catalyst. Among the steps of physical treatment mention may be made, for example, of the operations of separation by stripping, distillation, evaporation, extraction, decantation and filtration and of the operations of heat exchange, heating and cooling.

Among the steps of supply, withdrawal or transfer mention may be made, for example, of the operations of recycling, purging and discharging effluents, the transport of fluids between the various pieces of apparatus in which the chemical reactions, the storage and the chemical and physical treatments are carried out.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, "apparatus" refers to the containers in which compounds are stored, chemical reactions are carried out and/or physical operations are carried out, the pipes and connectors connecting these containers, elements ensuring that the connectors are leaktight, instruments necessary for the transfer of compounds between the containers, instruments and equipment for measuring the various parameters necessary for the monitoring of the storage, for the transfer of the compounds and for the carrying-out of the chemical reactions and the physical operations.

The temperature and pressure conditions to which this apparatus is subject depend on their use in the process.

Certain apparatus is used at low temperature. By low temperature is meant a temperature which is less than or equal to 110°C, often less than or equal to 100°C and more particularly less than or equal to 95°C. This low temperature is generally greater than or equal to 0°C, frequently greater than or equal to 5°C and more particularly greater than or equal to 10°C. Apparatus used at low temperature includes, for example, apparatus for storing acidic raw materials and the chlorohydrin produced, and the phase separators.

Certain apparatus is used at high temperature. By high temperature is meant a temperature which is greater than 110°C. This high temperature is generally less than or equal to 200°C, frequently less than or equal to 160°C and more particularly less than or equal to 140°C. Apparatus used at high temperature includes, for example, the reactors in which the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the treatment of purges, the recovery of the catalyst and the preparation of the catalyst are carried out, the heat exchangers and the devices for separation by stripping, distillation, evaporation, extraction and filtration.

Certain apparatus is used at low pressure. By low pressure is meant a pressure which is less than or equal to 3 bar absolute, often less than or equal to 2 bar and more particularly less than or equal to 1.5 bar. This low pressure is generally greater than or equal to 0.01 bar absolute, frequently greater than or equal to 0.05 bar and with more particular preference greater than or equal to 0.1 bar. Apparatus used at low pressure includes, for example, the devices for separation by stripping, distillation, evaporation, extraction and filtration.

Certain apparatus is used at high pressure. By high pressure is meant a pressure which is greater than 3 bar absolute, often greater than or equal to 5 bar and more particularly greater than or equal to 7 bar. This high pressure is generally less than or equal to 50 bar absolute, frequently less than or equal to 20 bar and with more particular preference less than or equal to 10 bar. Apparatus used at high pressure includes, for example, the reactors in which the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is carried out, and devices for separation by stripping, distillation, evaporation and filtration.

The apparatus may be covered with or made of material which is resistant to the chlorinating agents under the conditions in which this apparatus operates. Besides the operating conditions of temperature and of pressure referred to above, the selection of the type of protection, by covering with or by manufacture from a material which is resistant to the chlorinating agents, depends on numerous factors associated with the chlorinating agent, with the nature and the method of implementation of the material which is resistant to chlorinating agents, and with the characteristics of the apparatus to be protected.

The factors associated with the chlorinating agent are for example its chemical nature (chlorine, hydrogen chloride), its physical state (liquid, gas, in aqueous solution) and its purity (presence of water).

The factors associated with the apparatus are for example the shape, the size, the complexity and the surface access of the apparatus to be protected.

The materials as disclosed as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, on page 6 lines 3 to 23, are particularly preferred.

As appropriate material mention may be made, for example, of metallic materials and non-metallic materials.

These materials may be used either within the mass, or in the form of cladding, or else by any coating process.

Among the metallic materials, mention may be made of tantalum and tantalum alloys, zirconium and zirconium alloys, titanium and titanium alloys, platinum and the metals of the "platinum" group, silver and silver-gold-palladium alloys with a minimum of 30 % gold, gold and gold-silver alloys and
5 gold-platinum alloys, molybdenum and molybdenum alloys, nickel-molybdenum alloys, nickel-chromium-molybdenum alloys, copper alloys (silicon bronze), copper-tantalum and copper-niobium alloys, tin-antimony alloys containing 5 % antimony, tin-nickel alloys, niobium and niobium-tantalum alloys.

Among the metals of the platinum group mention may be made of rhodium
10 irridium, ruthenium, palladium and osmium.

Among the metallic materials, gold and tantalum are preferred.

The metals and their alloys may be used either within the mass or in the form of cladding, or else by any coating process.

Among the non-metallic materials mention may be made of high-density
15 polyethylene, fluoroelastomer-based elastomers, thermoplastics based on polypropylene, on fluoro polymers, ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymers, acrylonitrile (40 %)-vinyl chloride (60 %) copolymer, polysulphones, polyphenylene sulphides and polyphenyl sulphones, glass-resin laminates based on polyester resins, on phenolic resins, on furan resins, on epoxy
20 resins and on vinyl ester resins, ceramics based on alumina and corundum, metalloceramic materials based on hafnium carbide and titanium nitride, refractory materials based on silicon carbide, on silica, on high-silica-content aluminium silicates, on zirconium silicate, on zirconium oxide and on sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), coatings based on epoxy resin, on Sakaphen, on Brauthite on the
25 basis of phenol-formaldehyde resin and of isolemail, acid-resistant cements based on silicates, on phenol-formaldehyde resin and on sulphide mixed with quartz sand, self-curing acid-resistant cements based on phenol-formaldehyde resins admixed with graphite, furfuryl alcohol resins admixed with graphite, epoxy resins admixed with carbon and polyester resins admixed with quartz. In
30 the case of the cements the substrate should be protected by an additional plastic sheet. Impregnated graphite (impregnated with polytetrafluoroethylene), carbon, glass, quartz, enamel, porcelain, earthenware and acid-resistant brick may also be suitable as non-metallic materials.

The enamel may be used as a material for coating the steel, and the
35 material which is resistant to the chlorinating agents is enamelled steel.

Among the polymers, those highly suitable include polyolefins such as high-density polyethylene and polypropylene and in particular, thermoplastics based on fluoropolymers, sulphur-containing polymers such as polysulphones or polysulphides, especially aromatic polymers of this kind, and graphite and impregnated graphite.

Among the thermoplastics based on fluoropolymers, those highly suitable include polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes, ethylene-tetrafluoroethylene copolymers, tetrafluoroethylene-perfluoromethyl vinyl ether copolymers and tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymers.

The polymers may be employed in the solid state or reinforced with a jacket (steel, hooped reinforcement).

Among the coatings formed by means of resins, those based on epoxy resins or on phenolic resins are especially suitable.

For certain particular elements, for example heat exchangers and pumps, graphite, whether impregnated or not, is especially suitable. For the heat exchangers which allow heating or evaporation of the fluids in the process, impregnation with polytetrafluoroethylene is especially suitable.

Enamelled steel, tantalum, gold and perfluorinated polymers are highly suitable for the coating or manufacture of apparatus operating at high temperature.

Polyolefins, fluoropolymers and metal alloys are highly suitable for the coating or manufacture of apparatus operating at low temperature.

In the process, use and plant according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is preferably glycerol and the chlorohydrin is preferably dichloropropanol.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the process according to the invention may be followed by the preparation of epichlorohydrin by dehydrochlorinating dichloropropanol, and the epichlorohydrin may be used in the preparation of epoxy resins.

The examples below are intended to illustrate the invention, but without imposing any limitation thereon.

Example 1 (not in accordance with the invention)

Corrosion test specimens made of Ti Gr 26 t and Monel 400 were placed at 120°C for 90 days in a liquid, glycerol hydrochlorination reaction mixture composed of 20 % dichloropropanol, 18 % glycerol monochlorohydrin, 2 %

glycerol, 6 % mono- and polychlorinated glycerol oligomers, 6 % water, 0.8 % HCl, the remainder being composed of the carboxylic acid serving as catalyst and of its esters. The test specimens dissolved completely in the reaction mixture.

5 Example 2 (in accordance with the invention)

Immersed in the reaction mixture in liquid phase, the elements of enamelled steel from the reactor for hydrochlorinating the glycerol, those made of graphite from the heat exchangers, and those made of PTFE from the distillation columns showed no sign of corrosion.

CLAIMS

1. Process for preparing a chlorohydrin, comprising

- 5 (a) a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride
- (b) at least one other step, carried out in apparatus made from or covered with materials which are resistant to the chlorinating agent under the conditions in which this step is realized.

10 2. Process according to Claim 1, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is obtained starting from renewable raw materials.

3. Process according to Claim 1 or 2, wherein the hydrogen chloride is a combination of gaseous hydrogen chloride and an aqueous solution of hydrogen chloride, or an aqueous solution of hydrogen chloride.

15 4. Process according to any one of Claims 1 to 3, wherein the other step is a step of storage, supply, withdrawal, transfer, chemical treatment or physical treatment of compounds used or products in the process for preparing the chlorohydrin.

20 5. Process according to any one of Claims 1 to 4, wherein the apparatus is selected from containers in which compounds are stored, chemical reactions are carried out and/or physical operations are carried out, the pipes and connectors connecting these containers, elements ensuring that the lines are leaktight, instruments necessary for the transfer of compounds between the containers, instruments and equipment for measuring the various parameters necessary for
25 the monitoring of the storage, for the transfer of the compounds and for the carrying-out of the chemical reactions and the physical operations.

6. Process according to any one of Claims 1 to 5, wherein the apparatus are maintained at a temperature greater than or equal to 0°C and less than or equal to 200°C and at a pressure greater than or equal to 0.01 bar absolute and less than
30 or equal to 50 bar.

7. Process according to any one of Claims 1 to 6, wherein the materials which are resistant to the chlorinating agents are selected from metallic materials and non-metallic materials based on elastomers, thermoplastics, glass-resin laminate, ceramics, metalloceramic materials, refractory materials, coatings, acid-resistant cements, self-curing acid-resistant cements, impregnated graphite, carbon, glass, quartz, enamel, porcelain, earthenware and acid-resistant brick.

8. Process according to any one of Claims 1 to 7, wherein the materials which are resistant to the chlorinating agents are used within the mass, in the form of cladding, or by any coating process.

9. Process according to Claim 7 or 8, wherein the metallic materials are selected from tantalum and tantalum alloys, zirconium and zirconium alloys, titanium and titanium alloys, platinum and the metals of the "platinum" group, silver and silver-gold-palladium alloys with a minimum of 30 % gold, gold and gold-silver alloys and gold-platinum alloys, molybdenum and molybdenum alloys, nickel-molybdenum alloys, nickel-chromium-molybdenum alloys, copper alloys (silicon bronze), copper-tantalum and copper-niobium alloys, tin-antimony alloys containing 5 % antimony, tin-nickel alloys, niobium and niobium-tantalum alloys.

10. Process according to Claim 9, wherein the metallic materials are selected from gold and tantalum.

11. Process according to Claim 9, wherein the metals of the "platinum" group are selected from rhodium, iridium, ruthenium, palladium and osmium.

12. Process according to Claim 7 or 8, wherein the non-metallic materials are selected from enamel, high-density polyethylene, fluoroelastomer-based elastomers, thermoplastics based on polypropylene, on fluoro polymers, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, acrylonitrile (40 %) -vinyl chloride (60 %) copolymer, polysulphones, polyphenylene sulphides and polyphenyl sulphones, glass-resin laminates based on polyester resins, on phenolic resins, on furan resins, on epoxy resins and on vinyl ester resins, ceramics based on alumina and corundum, metalloceramic materials based on hafnium carbide and titanium nitride, refractory materials based on silicon carbide, on silica, on high-silica-content aluminium silicates, on zirconium silicate, on zirconium oxide and on sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), coatings based on epoxy resin, on Sakaphen, on

Brauthite on the basis of phenol-formaldehyde resin and of isolemail, acid-resistant cements based on silicates, on phenol-formaldehyde resin and on sulphide mixed with quartz sand, self-curing acid-resistant cements based on phenol-formaldehyde resins admixed with graphite, furfuryl alcohol resins admixed with graphite, epoxy resins admixed with carbon and polyester resins admixed with quartz.

13. Process according to Claim 12, wherein the non-metallic materials are selected from enamel, high-density polyethylene, polypropylene, thermoplastics based on fluoropolymers, polysulphones and polysulphides, graphite and impregnated graphite.

14. Process according to Claim 13, wherein the fluoropolymer-based thermoplastics are selected from polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes, ethylene-tetrafluoroethylene copolymers, tetrafluoroethylene-perfluoromethyl vinyl ether copolymers and tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymers.

15. Process according to Claim 13, wherein enamel is used as a steel covering material, and the material which is resistant to the chlorinating agents is enamelled steel.

16. Process according to any one of Claims 1 to 15, according to which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

17. Process according to any one of Claims 1 to 16, according to which the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

18. Process according to Claim 16 or 17, according to which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

19. Process according to Claim 18, followed by preparation of epichlorohydrin by dehydrochlorination of dichloropropanol.

20. Process according to Claim 19, wherein the epichlorohydrin is used in the preparation of epoxy resins.

21. Use of apparatus made from or covered with materials which are resistant to the chlorinating agents in a process for preparing a chlorohydrin comprising a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride, in at least one step other than the reaction step.

22. Use according to Claim 20 for preventing corrosion by hydrogen chloride in the presence of water and of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

23. Use according to Claim 22, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

24. Plant for preparing a chlorohydrin, comprising

- (a) one part in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride
- (b) at least one other part made in apparatus made from or covered with materials which are resistant to the chlorinating agent.

25. Plant according to Claim 24, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

26. Process for preparing dichloropropanol, wherein glycerol is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and wherein all of the steps of the process are carried out in apparatus made from or covered with materials which are resistant to the chlorinating agents under the conditions in which these steps are carried out.

ABSTRACT

Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus

Process for preparing a chlorohydrin, comprising a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and at least one other step, carried out in apparatus made from or covered with materials which are resistant to the chlorinating agent under the conditions in which this step is realized.

No figure.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100317 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) B01J 19/02 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)

Bruxelles (BE). FRANCK, Christian (BE/BE); Paters
Abelooslaan, 14, B-1933 Sterrebeek (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062447

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR
60734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60734,657 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues
- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 2(2)a)

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KRAFFT,
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode
Saint Genèse (BE). GILBEAU, Patrick [BE/BE];
Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte
(BE). BALTHASART, Dominique [BE/BE]; Rue du
Château Beyaerd, 150, B-1120 Bruxelles (BE). SMETS,
Valentine [BE/BE]; 27, Avenue Charles Gillisquet, B-1030

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Titre: METHOD FOR MAKING CHLOROXYDRIN IN CORROSION-RESISTANT EQUIPMENT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE CHLORHYDRINE DANS DES EQUIPEMENTS RESISTANT A LA COR-
ROSION

(57) Abstract: The invention concerns a method for making chloroxydrin including a step which consists in reacting a polyhy-
droxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, with a chlorinating
agent containing hydrogen chloride and at least one step performed in an equipment made of or coated with materials resistant to the
chlorinating agent, under conditions suitable for performing said step.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique
poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de
chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement réalisé en ou recouvert de
matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape.

WO 2006/100317 A1

Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une chlorhydrine. Plus spécifiquement, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements réalisés en matériaux résistant à la corrosion.

Les chlorhydrines sont des intermédiaires réactionnels dans la fabrication des époxydes et produits dérivés. Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

La demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA décrit un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure d'hydrogène en présence d'un acide tel que l'acide adipique comme catalyseur. La réaction est réalisée dans un réacteur fait en ou recouvert d'un matériau résistant à l'agent de chloration dans les conditions de réaction. L'utilisation de ce type de matériau est cependant limitée au réacteur de chloration du glycérol.

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un chlorhydrine comprenant :

- 2 -

- (a) une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène
- 5 (b) au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape.

On a trouvé que dans le procédé selon l'invention, les avantages suivants sont réalisés :

- 10 (a) la durée de vie des équipements est allongée
(b) la gestion des flux du procédé est simplifiée
(c) le coût global du procédé est diminué
(d) les procédés en aval du procédé de fabrication de la chlorhydrine, comme par exemple le traitement des purges par oxydation à haute température qui
15 requiert de faibles teneurs en métaux, ne sont pas perturbés.
(e) la qualité de l'effluent aqueux d'une fabrication d'un époxyde alimentée avec des mélanges de chlorhydrine et d'eau issus du procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, n'est pas altérée par une teneur anormalement élevée en métaux et il n'est par conséquent pas
20 nécessaire d'effectuer un traitement particulier d'épuration des rejets aqueux en vue d'en réduire la teneur en métaux.

On a en effet trouvé de façon surprenante que des phénomènes de corrosion peuvent se produire dans le procédé ailleurs qu'à l'étape de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure
25 aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, et avoir un impact global défavorable sur l'économie du procédé.

L'invention concerne dès lors également l'utilisation d'équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant aux agents de chloration dans un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet
30 un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène, dans au moins une étape autre que l'étape de réaction..

On a en effet trouvé que l'utilisation de ce type d'équipement permet éviter
35 la corrosion par le chlorure d'hydrogène en présence d'eau et de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. L'eau peut être de l'eau générée par la réaction entre

l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration ou de l'eau introduite dans le procédé.

L'invention concerne enfin une installation de fabrication d'une chlorhydrine comprenant :

- 5 (a) une partie dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène
- 10 (b) au moins une autre partie faite dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration.

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

- 15 Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp^3 . L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au
- 20 moins deux atomes de carbone d'hybridation sp^3 portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus
- 25 de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

- 30 Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

- 35 L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp^3 . L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp^3 portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

Les esters d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au

procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

- 5 L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la
- 10 réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorhydrine « produit » est plus chlorée que la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux
- 15 d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 20 L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, dans le procédé selon l'invention peuvent être obtenus au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables.

- 25 Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique
- 30 et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthylène glycol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend
- 35 désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le

propylène glycol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

- 5 Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des
- 10 procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse
- 15 catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par hydrogénation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables » on entend désigner en particulier du
- 20 glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse.

- Parmi les huiles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer
- 25 toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

- 30 On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses d'équarrissage.

- Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par
- 35 exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de

5 graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes

10 mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrique selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être tel que décrit dans la

15 demande de brevet intitulée « Procédé de préparation de chlorhydrique par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une

20 chlorhydrique dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

25 Dans le procédé selon l'invention, on préfère utiliser du glycérol obtenu au départ de matières premières renouvelables.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrique selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être un produit brut ou un

30 produit épuré, tels que spécifiquement divulgués dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrique selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être un hydrocarbure aliphatique

35 poly hydroxylé dont la teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux peut être inférieure ou égale à 5 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de

fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence. Les métaux alcalins peuvent être sélectionnés parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium
5 et le césium et les métaux alcalino-terreux peuvent être sélectionnés parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est
10 inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 0,01 g/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux du glycérol est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le
15 lithium, le sodium, le potassium et le césium, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est
20 généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly
25 hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de
30 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

35 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly

hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à
- 10 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

- Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de
- 15 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

- 20 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à
- 25 0,1 µg/kg.

- Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure
- 30 ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

- Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à
- 35 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure

- 10 -

ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

5 Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 25, à la page 6, ligne 2.

10 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être du chlorure d'hydrogène peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

Mention particulière est faite d'un agent de chloration qui peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre.

15 Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl diisocyanate (MDI) ou de toluène diisocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux ou d'une réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

20 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.

25 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène peut être une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, issu d'une installation de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de fabrication de chlorométhane et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente
35 demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné qui est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhane, les chloroéthane, les chloropropane, les chlorobutane, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropène, le perchloroéthylène, le trichloréthylène, les chlorobutadiène, les chlorobenzène et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhane, les fluoroéthane, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthères et leurs mélanges

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhane et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène est une

- 12 -

solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et ne comprend pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

Dans le procédé de fabrication de dichloropropanol selon l'invention, la réaction entre le glycérol et le chlorure d'hydrogène, peut être effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

La partie organique du milieu réactionnel liquide consiste en l'ensemble des composés organiques du milieu réactionnel liquide c'est-à-dire les composés dont la molécule contient au moins 1 atome de carbone.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition

atmosphérique supérieur ou égal à 200 °C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20 °C et d'au plus 160 °C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxanne, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et ou estérifiés.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique

poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

5 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration est préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

10 Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou dispersés, à la température de la réaction.

Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

15 Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration.

Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

20 Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

25 Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.

30 Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un intermédiaire réactionnel.

Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau.

- 5 L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

- 10 Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés.

- 15 Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

- 20 Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

- 25 Les étapes (a) et (b) du procédé selon l'invention peuvent être effectuées en mode batch ou en mode continu. On préfère effectuer toutes les étapes en mode continu.

- 30 Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12, ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur, le solvant, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

- 35 Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azeotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions

minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

5 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20/05/2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Mention particulière est faite d'un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever le sel de la phase liquide.

10 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé
15 comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un
20 mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique est une opération de filtration.
25 Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu
30 réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel
35 (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une

réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

10 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA, le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérrol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

30 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur. Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes :

(a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) on prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) on soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau, (b) on soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et (c) on soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée

- 5 « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

- Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une
- 10 chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d' un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine
- 15 et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C. Mention plus particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du
- 20 mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping,
- 25 de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

- Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids
- 30 des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des
- 35 réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l' isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient
10 usuellement moins de 99,9 % en poids de l' isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

- 15 Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanediol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2,3-diol et de 2-chloropropane-1,3-diol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière
20 particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanediol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction,
25 des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2,3-diol et 2-chloropropane-1,3-diol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

- 30 Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière
35 particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout

particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

- 5 Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent, supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est
- 10 usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

- Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être menée en présence d'un acide organique. L'acide organique peut être un produit
- 15 provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé pour catalyser la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. L'acide organique peut aussi être un mélange d'acide organique provenant du procédé de
- 20 fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

- Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique
- 25 polyhydroxylé et l'acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration.

- La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en particulier en chloroacétone, comme décrit dans la demande de brevet FR 05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de
- 30 la demanderesse, et dont le contenu est ici incorporé par référence. La teneur en cétone halogénée peut être réduite en soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une distillation azéotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4, ligne 1, à la page 6, ligne 35.

- 35 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui

- comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azeotropique d'un mélange eau-cétone halogénées destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la cétone halogénée formée est la chloroacétone.

La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour produire un époxyde comme décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées au nom de SOLVAY SA.

- L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'épichlorhydrine.

- La déshydrochloration de la chlorhydrine peut être effectuée comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

- Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

- Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant

de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, (b) on soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) on ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

Le procédé de fabrication de la chlorhydrine selon l'invention peut être intégré dans un schéma global de fabrication d'un époxyde tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'autre étape est par exemple une étape de stockage, d'approvisionnement, de prélèvement, de transfert, de traitement chimique ou de traitement physique de composés utilisés ou produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples de ces étapes ont été décrits ci-dessus.

Parmi les étapes de stockage, on peut citer par exemple, les stockages de l'agent de chloration contenant le chlorure d'hydrogène et de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, avant utilisation, le stockage des purges avant traitement, les stockages de la chlorhydrine produite, le stockage du catalyseur et de ses préparations. Parmi les étapes de traitement chimique, on peut citer par exemple un traitement d'hydrolyse destiné à récupérer le catalyseur et un traitement de mise en solution du catalyseur. Parmi les étapes de traitement physique, on peut citer par exemple, les opérations de séparation par stripping, distillation, évaporation, extraction, décantation et filtration, les opérations d'échange de chaleur, chauffage et refroidissement.

Parmi les étapes d'approvisionnement, de prélèvement ou de transfert, on peut citer par exemple, les opérations de recyclage, de purge et de mise en décharge d'effluents, le transport des fluides entre les différents pièces d'équipements dans lesquelles sont effectués les réactions chimiques, les stockages et les traitements chimiques et physiques.

Dans le procédé de fabrication de chlorhydrique selon l'invention, on entend par « équipement » les récipients où l'on effectue des stockages de composés, des réactions chimiques et/ou des opérations physiques, les tuyauteries et les raccords connectant ces récipients, les pièces assurant l'étanchéité au niveau des raccords, les instruments nécessaires au transfert de composés entre les récipients, les instruments et les appareillages de mesure des différents paramètres nécessaires au contrôle des stockages, au transfert des composés et à la réalisation des réactions chimiques et des opérations physiques.

Les conditions de température et de pression auxquelles sont soumis ces équipements dépendent de leur utilisation dans le procédé.

Certains équipements sont utilisés à basse température. Par basse température, on entend désigner une température qui est inférieure ou égale à 110 °C, souvent inférieure ou égale à 100 °C et plus particulièrement inférieure ou égale à 95 °C. Cette basse température est généralement supérieure ou égale à 0 °C, fréquemment supérieure ou égale à 5 °C et plus particulièrement supérieure ou égale à 10 °C. Des équipements utilisés à basse température sont par exemple, les équipements de stockages des matières premières acides et de la chlorhydrique produite et les décanteurs.

Certains équipements sont utilisés à haute température. Par haute température, on entend désigner une température qui est supérieure à 110 °C. Cette haute température est généralement inférieure ou égale à 200 °C, fréquemment inférieure ou égale à 160 °C et plus particulièrement inférieure ou égale à 140 °C. Des équipements utilisés à haute température sont par exemple, les réacteurs où s'effectuent la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, le traitement des purges, la récupération du catalyseur et la préparation du catalyseur, les échangeurs de chaleur, les appareils de séparation par stripping, distillation, évaporation, extraction et filtration.

Certains équipements sont utilisés à basse pression. Par basse pression, on entend désigner une pression qui est inférieure ou égale à 3 bar absolu, souvent inférieure ou égale à 2 bar et plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 1.5 bar. Cette basse pression est généralement supérieure ou égale à 0,01 bar

absolu, fréquemment supérieure ou égale à 0,05 bar et plus particulièrement préférée supérieure ou égale à 0,1 bar. Des équipements utilisés à basse pression sont par exemple, les appareils de séparation par stripping, distillation, évaporation, extraction et filtration.

- 5 Certains équipements sont utilisés à haute pression. Par haute pression, on entend désigner une pression qui est supérieure à 3 bar absolu, souvent supérieure ou égale à 5 bar et plus particulièrement supérieure ou égale à 7 bar. Cette haute pression est généralement inférieure ou égale à 50 bar absolu, fréquemment inférieure ou égale à 20 bar et plus particulièrement préférée
- 10 inférieure ou égale à 10 bar. Des équipements utilisés à haute pression sont par exemple, les réacteurs où s'effectuent la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des appareils de séparation par stripping, distillation, évaporation et filtration.

- Les équipements peuvent être recouvert de ou réalisés en matériau résistant
- 15 aux agents de chloration dans les conditions de fonctionnement de ces équipements. Outre les conditions de fonctionnement de température et de pression citées plus haut, le choix du type de protection, par recouvrement avec ou par réalisation dans un matériau résistant aux agents de chloration, dépend de nombreux facteurs liés à l'agent de chloration, à la nature et à la méthode de
- 20 mise en œuvre du matériau résistant aux agents de chloration et aux caractéristiques des équipements à protéger.

Les facteurs liés à l'agent de chloration sont par exemple sa nature chimique (chlore, chlorure d'hydrogène), son état physique (liquide, gaz, en solution aqueuse) et sa pureté (présence d'eau).

- 25 Les facteurs liés aux équipements sont par exemple la forme, la taille, la complexité et l'accès aux surfaces des équipements à protéger.

Les matériaux tels que divulgués tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23, sont particulièrement préférés.

- 30 A titre de matériau approprié, on peut citer par exemple les matériaux métalliques et les matériaux non-métalliques.

Ces matériaux peuvent être utilisés soit dans la masse, soit sous forme de clade ou encore par un procédé de recouvrement quelconque.

- 35 Parmi les matériaux métalliques, on peut citer le tantale et les alliages de tantale, le zirconium et les alliages de zirconium, le titane et les alliages de titane, le platine et les métaux du groupe du « platine », l'argent et les alliages argent-or

- palladium avec un minimum de 30 % en or, l'or et les alliages or-argent et les alliages or-platine, le molybdène et les alliages de molybdène, les alliages nickel-molybdène, les alliages nickel-chrome-molybdène, les alliages de cuivre (Silicon-bronze), les alliages cuivre-tantale et cuivre-niobium, les alliages étain-antimoine contenant 5 % d'antimoine, les alliages étain-nickel, le niobium et les alliages niobium-tantale.

Parmi les métaux du groupe du platine, on peut citer le rhodium, l'iridium, le ruthénium, le palladium et l'osmium.

Parmi les matériaux métalliques, l'or et le tantale sont préférés.

- 10 Les métaux et leurs alliages peuvent être utilisés soit dans la masse, soit sous forme de clade ou encore par un procédé de recouvrement quelconque.

- Parmi les matériaux non-métalliques, on peut citer le polyéthylène haute densité, les élastomères à base de fluoroelastomères, les thermoplastiques à base de polypropylène, de polymères fluorés, les copolymères ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), le copolymère acrylonitrile (40%)-vinylchlorure (60%), les polysulfones, les polyphénylène sulfure et les polyphénylsulfones, les stratifiés verre-résine à base de résines de polyester, de résines phénoliques, de résines furanes, de résines époxy et de résines vinylester, les céramiques à base d'alumine et de corindon, les matériaux métallo-céramiques à base de carbure de hafnium et de niture de titane, les matériaux réfractaires à base de carbure de silicium, de silice, de silicates d'aluminium (à teneur en silice élevée), de silicate de zirconium, d'oxyde de zirconium et de sillimanite ($Al_2O_3-SiO_2$), les revêtements à base de résine époxy, de Säkaphen, de Brauthite (sur base de résine formo-phénolique) et d'isolémail, les ciments anti-acides à base de silicates, de résine phénol-formaldéhyde et de sulfure (mélange avec du sable de quartz), les « self-curing » ciments anti-acides à base de résines phénol-formaldéhyde additionnées de graphite, de résines d'alcool de furfuryl additionnées de graphite, de résines époxy additionnées de carbone, de résines polyester additionnées de quartz. Dans le cas des ciments, le substrat devrait être protégé par une feuille additionnelle en plastique. Le graphite imprégné (par du polytétrafluoréthylène), le carbone, le verre, le quartz, l'émail, la porcelaine, le grès et la brique anti-acide peuvent également convenir comme matériaux non-métalliques.

- 35 L'émail peut être utilisé comme matériau de recouvrement de l'acier, et le matériau résistant aux agents de chloration est l'acier émaillé.

Parmi les polymères, les polyoléfines tels que le polyéthylène haute densité et le polypropylène et en particulier les thermoplastiques à base de polymères fluorés, les polymères comprenant du soufre tels que les polysulfones ou polysulfures, en particulier aromatiques, le graphite et le graphite imprégné
5 conviennent bien.

Parmi les thermoplastiques à base de polymères fluorés, le polyfluorure de vinylidène, le polytétrafluoroéthylène, les perfluororalcoxy alcanes, les copolymères éthylène-tétrafluoroéthylène, les copolymères tétrafluoroéthylène-perfluorométhylvinyléther et les copolymères tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène conviennent bien.
10

Les polymères peuvent être employés à l'état massique ou renforcés par une enveloppe (acier, fretage).

Parmi les revêtements au moyen de résines, ceux à base résines époxy ou de résines phénoliques conviennent particulièrement bien.
15 Pour certaines pièces particulières, par exemple des échangeurs de chaleur et des pompes, le graphite, imprégné ou non est particulièrement bien adapté. Pour les échangeurs de chaleur permettant un chauffage ou une évaporation des fluides du procédé, l'imprégnation par du polytétrafluoroéthylène est particulièrement bien adaptée.

20 L'acier émaillé, le tantale, l'or et les polymères perfluorés conviennent bien pour le recouvrement ou la réalisation d'équipements opérant à haute température.

Les polyoléfines, les polymères fluorés et les alliages de métaux conviennent bien pour le recouvrement ou la réalisation d'équipements opérant à
25 basse température.

Dans le procédé, l'utilisation et l'installation selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est de préférence le glycérol et la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, le procédé selon
30 l'invention peut être suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol et l'épichlorhydrine peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

35 Exemple 1 (non-conforme à l'invention)

- 28 -

- Des éprouvettes de corrosion en Ti Gr 26 t et Monel 400 on été placées, à 120 °C et pendant 90 jours dans un milieu réactionnel liquide hydrochloration du glycérol constitué par 20 % de dichloropropanol, 18% de monochlorhydrine de glycérol, 2 % de glycérol, 6 % d'oligomères de glycérol mono et polychlorés, 5 6 % d'eau, 0,8 % d'HCl, le solde étant constitué de l'acide carboxylique servant de catalyseur et de ses esters. Les éprouvettes se sont complètement dissoutes dans le milieu réactionnel.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

- 10 Plongées dans le milieu réactionnel en phase liquide, les parties en acier émaillées du réacteur d'hydrochloration du glycérol, celles en graphite des échangeurs de chaleurs ainsi que celles en PTFE des colonnes de distillation n'ont pas montré de signe de corrosion.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant :

- (a) une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène
- (b) au moins une autre étape effectuée dans un équipement réalisé en ou recouvert de matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est obtenu au départ de matières premières renouvelables.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le chlorure d'hydrogène est une combinaison de chlorure d'hydrogène gazeux et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'autre étape est une étape de stockage, d'approvisionnement, de prélèvement, de transfert, de traitement chimique ou de traitement physique de composés utilisés ou produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'équipement est sélectionné parmi les récipients où l'on effectue des stockages de composés, des réactions chimiques et/ou des opérations physiques, les tuyauteries et les raccords connectant ces récipients, les pièces assurant l'étanchéité au niveau des raccords, les instruments nécessaires au transfert de composés entre les récipients, les instruments et les appareillages de mesure des différents paramètres nécessaires au contrôle des stockages, au transfert des composés et à la réalisation des réactions chimiques et des opérations physiques.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel les équipements sont maintenus à une température supérieure ou égale à 0 °C et

- 30 -

inférieure ou égale à 200 °C et à une pression supérieure ou égale à 0,01 bar absolu et inférieure ou égale à 50 bar.

- 7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel les matériaux résistants aux agents de chloration sont sélectionnés parmi les matériaux métalliques et les matériaux non-métalliques à base d'élastomères, de thermoplastiques, de stratifié verre-résine, de céramiques, de matériaux métallocéramiques, de matériaux réfractaires, de revêtements, de ciments anti-acides, de « self-curing » ciments anti-acides, de graphite imprégné, de carbone, de verre, de quartz, d'émail, de porcelaine, de grès et de brique anti-acide.
- 10 8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel les matériaux résistants aux agents de chloration sont utilisés dans la masse, sous forme de clade ou par un procédé de recouvrement quelconque.
- 15 9 – Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel les matériaux métalliques sont sélectionnés parmi le tantale et les alliages de tantale, le zirconium et les alliages de zirconium, le titane et les alliages de titane, le platine et les métaux du groupe du « platine », l'argent et les alliages argent-or-palladium avec un minimum de 30 % en or, l'or et les alliages or-argent et les alliages or-platine, le molybdène et les alliages de molybdène, les alliages nickel-molybdène, les alliages nickel-chrome-molybdène, les alliages de cuivre
- 20 (Silicon-bronze), les alliages cuivre-tantale et cuivre-niobium, les alliages étain-antimoine contenant 5% d'antimoine, les alliages étain-nickel, le niobium et les alliages niobium-tantale.
- 10 – Procédé selon la revendication 9, dans lequel les matériaux métalliques sont sélectionnés parmi l'or et le tantale.
- 25 11 – Procédé selon la revendication 9, dans lequel les métaux du groupe du « platine » sont sélectionnés parmi le rhodium, l'iridium, le ruthénium, le palladium et l'osmium.
- 12 – Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel les matériaux non-métalliques sont sélectionnés parmi l'émail, le polyéthylène haute densité, les
- 30 élastomères à base de fluoroélastomères, les thermoplastiques à base de polypropylène, de polymères fluorés, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène, le copolymère acrylonitrile (40%)-vinylchloride (60%), les polysulfones,

les polyphénylène sulfure et les polyphénylsulfones, les stratifiés verre-résine à base de résines de polyester, de résines phénoliques, de résines furanes, de résines époxy et de résines vinylester, les céramiques à base d'alumine et de corindon, les matériaux métal-céramiques à base de carbure de hafnium et de niture de titane, les matériaux réfractaires à base de carbure de silicium, de silice, de silicates d'aluminium à teneur en silice élevée, de silicate de zirconium, d'oxyde de zirconium et de sillimanite ($Al_2O_3-SiO_2$), les revêtements à base de résine époxy, de Säkaphen, de Brauthite sur base de résine formo-phénolique et d'isolémail, les ciments anti-acides à base de silicates, de résine phénol-formaldéhyde et de sulfure mélangé avec du sable de quartz, les « self-curing » ciments anti-acides à base de résines phénol-formaldéhyde additionnées de graphite, de résines d'alcool de furfuryl additionnées de graphite, de résines époxy additionnées de carbone, de résines polyester additionnées de quartz.

13 – Procédé selon la revendication 12, dans lequel les matériaux, non-métalliques sont sélectionnés parmi l'émail, le polyéthylène haute densité, le polypropylène, les thermoplastiques à base de polymères fluorés, les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

14 – Procédé selon la revendication 13, dans lequel les thermoplastiques à base de polymères fluorés sont sélectionnés parmi le polyfluorure de vinylidène, le polytétrafluoroéthylène, les perfluororalcoxy alcanes, les copolymères éthylène-tétrafluoroéthylène, les copolymères tétrafluoroéthylène-perfluorométhylvinyléther et les copolymères tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène.

15 – Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'émail est utilisé comme matériau de recouvrement de l'acier, et le matériau résistant aux agents de chloration est l'acier émaillé.

16 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, selon lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

17 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, selon lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le

chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

- 18 – Procédé selon la revendication 16 ou 17 selon lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le
5 dichloropropanol.

19 – Procédé selon la revendication 18 suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol

20 – Procédé selon la revendication 19 dans lequel l'épichlorhydrine entre dans la fabrication de résines époxy.

- 10 21 – Utilisation d'équipement réalisé en ou recouvert de matériaux résistant aux agents de chloration dans un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxyl, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration
15 contenant du chlorure d'hydrogène, dans au moins une étape autre que l'étape de réaction.

22 – Utilisation selon la revendication 20 pour éviter la corrosion par le chlorure d'hydrogène en présence d'eau et de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

- 20 23 – Utilisation selon la revendication 22 dans laquelle l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

24 – Installation de fabrication d'une chlorhydrine comprenant :

- (a) une partie dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly
25 hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxyl, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène
- (b) au moins une autre partie faite dans un équipement réalisé en ou recouvert de matériaux résistant à l'agent de chloration.

25 – Installation selon la revendication 24 dans laquelle l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

- 5 26 – Procédé de fabrication de dichloropropanol dans lequel on soumet du glycérol à une réaction avec un agent de chloration contenant de l'acide chlorhydrique et dans lequel toutes les étapes du procédé sont effectuées dans des équipements réalisés en ou recouverts de matériaux résistant aux agents de chloration, dans les conditions de réalisation de ces étapes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C29/62 C07C31/36 B01J19/02
ADD. C07C31/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C07D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 2005/054167 A (SOLVAY ; KRAFFT, PHILIPPE; GILBEAU, PATRICK; GOSSELIN, BENOIT; CLAESSE) 16 June 2005 (2005-06-16) voir tableau de la page 28 claim 24	1-26
X	GIBSON G P: "THE PREPARATION, PROPERTIES AND USES OF GLYCEROL DERIVATIVES. Part III. THE CHLOROHYDRINS" CHEMISTRY AND INDUSTRY, CHEMICAL SOCIETY, LECHWORTH, GB, 1931, pages 949-975, XP009042263 ISSN: 0009-3068 page 972, right-hand column, paragraphs 3,4 ----- -/-	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2006

Date of mailing of the International search report

18/08/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062447

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 January 1939 (1939-01-24) page 2; examples 4,5 -----	1-26
X	GB 14767 A A.D. 1913 (FAIRBROTHER HENRY) 8 January 1914 (1914-01-08) the whole document -----	1-26
X	WO 2005/021476 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST; KUBICEK, PAVE) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application the whole document -----	1-26
X,P	WO 2006/020234 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC; SCHRECK, DAVID, J; KRUPER, WILLIAM, J., J) 23 February 2006 (2006-02-23) page 21, line 28 - page 22, line 3 -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/062447

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005054167	A	16-06-2005	CA 2546683 A1 EP 1687248 A1	16-06-2005 09-08-2006
US 2144612	A	24-01-1939	NONE	
GB 191314767	A	08-01-1914	NONE	
WO 2005021476	A	10-03-2005	CA 2537131 A1 CZ 20032346 A3 EP 1663924 A1	10-03-2005 13-04-2005 07-06-2006
WO 2006020234	A	23-02-2006	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2006/062447

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C07C29/62 C07C31/36 B01J19/02
 ADD. C07C31/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C07C C07D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2005/054167 A (SOLVAY ; KRAFFT, PHILIPPE; GILBEAU, PATRICK; GOSSELIN, BENOIT; CLAESSE) 16 juin 2005 (2005-06-16) voir tableau de la page 28 revendication 24	1-26
X	GIBSON G P: "THE PREPARATION, PROPERTIES AND USES OF GLYCEROL DERIVATIVES. Part III. THE CHLOROHYDRINS" CHEMISTRY AND INDUSTRY, CHEMICAL SOCIETY, LECHWORTH, GB, 1931, pages 949-975, XP009042263 ISSN: 0009-3068 page 972, colonne de droite, alinéas 3,4 ----- -/-	1-26

☒ X

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ X

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 août 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/08/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bedel, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2006/062447

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 janvier 1939 (1939-01-24) page 2; exemples 4,5 -----	1-26
X	GB 14767 A A.D. 1913 (FAIRBROTHER HENRY) 8 janvier 1914 (1914-01-08) le document en entier -----	1-26
X	WO 2005/021476 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST; KUBICEK, PAVE) 10 mars 2005 (2005-03-10) cité dans la demande le document en entier -----	1-26
X,P	WO 2006/020234 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC; SCHRECK, DAVID, J; KRUPER, WILLIAM, J., J) 23 février 2006 (2006-02-23) page 21, ligne 28 - page 22, ligne 3 -----	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2006/062447

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005054167	A	16-06-2005	CA 2546683 A1 EP 1687248 A1	16-06-2005 09-08-2006
US 2144612	A	24-01-1939	AUCUN	
GB 191314767	A	08-01-1914	AUCUN	
WO 2005021476	A	10-03-2005	CA 2537131 A1 CZ 20032346 A3 EP 1663924 A1	10-03-2005 13-04-2005 07-06-2006
WO 2006020234	A	23-02-2006	AUCUN	